

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 3 1 日
Date of Application:

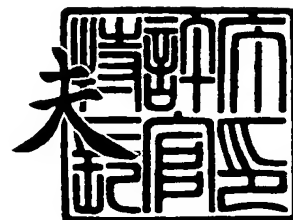
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 0 4 6 3 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 2 0 4 6 3 2]

出 願 人 東ソー株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



()

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA211-1126

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F222/40
C08F210/00

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市蒔田 3 - 9 - 2 0

【氏名】 豊増 信之

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大矢知町 4 8 7

【氏名】 猪飼 陽二郎

【特許出願人】

【識別番号】 000003300

【氏名又は名称】 東ソー株式会社

【代表者】 土屋 隆

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-286212

【出願日】 平成14年 9月30日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 8138

【出願日】 平成15年 1月16日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 8139

【出願日】 平成15年 1月16日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003610

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

(
【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明耐熱樹脂光学材料及びフィルム

【特許請求の範囲】

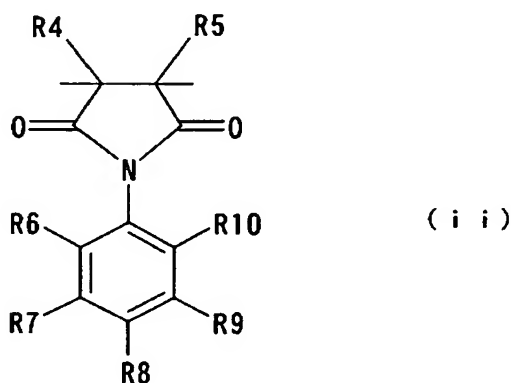
【請求項 1】 下記の式 (i) で表されるオレフィン残基単位及び下記の式 (ii) で表される N-フェニル置換マレイミド残基単位からなり、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ である共重合体からなり、かつ負の複屈折性を示すことを特徴とする透明耐熱樹脂光学材料。

【化 1】



(ここで、R1、R2、R3 はそれぞれ水素又は炭素数 1～6 のアルキル基を示す。)

【化 2】



(ここで、R4、R5 はそれぞれ水素又は炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基を示し、R7、R8、R9 はそれぞれ水素、ハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基を示し、R6、R10 はそれぞれ水素、ハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基であり、少なくとも R6 又は R1

0 のいずれか一方が水素の場合は他方が必ず水素以外のハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基を示す。)

【請求項 2】式 (i) で示されるオレフィン残基単位及び式 (i i) で表される N-フェニル置換マレイミド残基単位からなる共重合体が、交互共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 3】式 (i) で表されるオレフィン残基単位がイソブテンにより誘導される残基単位であり、式 (i i) で表される N-フェニル置換マレイミド残基単位が N-(2-メチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジエチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジイソプロピルフェニル) マレイミドからなる群より選ばれる一種又は二種以上により誘導される残基単位よりなる共重合体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 4】フィルム又はシートであることを特徴とする請求項 1～3 に記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 5】光学補償フィルムであることを特徴とする請求項 1～4 に記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 6】位相差フィルムであることを特徴とする請求項 1～5 に記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 7】式 (i) で表されるオレフィン残基単位及び式 (i i) で表される N-フェニル置換マレイミド残基単位からなり、標準ポリスチレン換算値の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ である共重合体を該共重合体のガラス転移温度を基準としてガラス転移温度 $-20^\circ\text{C} \sim$ ガラス転移温度 $+30^\circ\text{C}$ の温度範囲にて一軸以上に延伸成形加工させてなるフィルム又はシートであることを特徴とする請求項 1～6 に記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 8】式 (i) で表されるオレフィン残基単位及び式 (i i) で表される N-フェニル置換マレイミド残基単位からなり、標準ポリスチレン換算値の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ である共重合体を該共重合体のガラス転移温度を基準としてガラス転移温度 $-20^\circ\text{C} \sim$ ガラス転移温度 $+20^\circ\text{C}$ の温度範囲

にて一軸以上に延伸成形加工させてなるフィルム又はシートであることを特徴とする請求項 1～7 に記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 9】 負の複屈折性を示し、延伸方向をフィルム面内の x 軸、フィルム面内の直交方向を y 軸、フィルム面外の垂直方向を z 軸とし x 軸方向屈折率を n_x 、 y 軸方向屈折率を n_y 、 z 軸方向屈折率を n_z とした場合に三次元屈折率が $n_z \geq n_y > n_x$ となる位相差フィルムであることを特徴とする請求項 1～8 に記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 10】 式 (i) で表されるオレフィン残基単位及び式 (ii) で表される N -フェニル置換マレイミド残基単位からなり、標準ポリスチレン換算値の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ である共重合体をフィルム成形し、更に該共重合体のガラス転移温度を基準としてガラス転移温度 $-20^\circ\text{C} \sim$ ガラス転移温度 $+30^\circ\text{C}$ の温度範囲にて一軸延伸加工されてなる負の複屈折性を示すフィルムであり、一軸延伸後の三次元屈折率が、延伸方向をフィルム面内の x 軸、フィルム面内の直交方向を y 軸、フィルム面外の垂直方向を z 軸とし x 軸方向屈折率を n_x 、 y 軸方向屈折率を n_y 、 z 軸方向屈折率を n_z とした場合に $n_z \geq n_y > n_x$ となる位相差フィルムであることを特徴とする請求項 1～9 に記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 11】 負の複屈折性を示し、二軸延伸方向をフィルム面内の x 軸とフィルム面内の y 軸とし、フィルム面外の垂直方向を z 軸とし、 x 軸方向屈折率を n_x 、 y 軸方向屈折率を n_y 、 z 軸方向屈折率を n_z とした場合に $n_z > n_y \geq n_x$ 又は $n_z > n_x \geq n_y$ となる位相差フィルムであることを特徴とする請求項 1～8 に記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 12】 式 (i) で表されるオレフィン残基単位及び式 (ii) で表される N -フェニル置換マレイミド残基単位からなり、標準ポリスチレン換算値の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ である共重合体をフィルム成形し、さらに該共重合体のガラス転移温度を基準としてガラス転移温度 $-20^\circ\text{C} \sim$ ガラス転移温度 $+30^\circ\text{C}$ の温度範囲にて二軸延伸加工されてなる負の複屈折性を示すフィルムであり、二軸延伸後の三次元屈折率が、二軸延伸方向をフィルム面内の x 軸とフィルム面内の y 軸、フィルム面外の垂直方向を z 軸とし、 x 軸方向屈折率を

n_x 、 y 軸方向屈折率を n_y 、 z 軸方向屈折率を n_z とした場合に $n_z > n_y \geq n_x$ 又は $n_z > n_x \geq n_y$ となる位相差フィルムであることを特徴とする請求項 1～8 乃至 11 に記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 13】 共重合体のガラス転移温度を基準としてガラス転移温度 -20°C ～ガラス転移温度 $+20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にて一軸延伸加工又は二軸延伸加工されてなる位相差フィルムであることを特徴とする請求項 10 又は 12 のいずれかに記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 14】 延伸加工前の共重合体フィルムが溶液キャスト法又は押出成形法にて作成されたフィルムであることを特徴とする請求項 10、12 又は 13 に記載の透明耐熱樹脂光学材料。

【請求項 15】 請求項 1～14 に記載の透明耐熱樹脂光学材料を用いてなる液晶表示素子用の光学補償部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、力学特性などに優れ、高屈折率、高アッペ数を示す透明耐熱樹脂からなる負の複屈折性を有する透明耐熱樹脂光学材料であり、特にフィルム、シート、位相差フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、光学材料としては一般に無機ガラスが用いられてきた。近年、軽量性、生産性及びコストの面から高分子材料が多用される状況にある。

【0003】

高分子材料のこうした利点を活かした材料の例として、ポリメタクリル酸メチル（以下、PMMA と略記する。）、ポリスチレン（以下、PS と略記する。）、ポリカーボネート（以下、PC と略記する。）及び環状ポリオレフィン（以下、環状PO と略記する。）などが用いられている。

【0004】

従来、光学材料の機能として、耐熱性、耐環境特性及び力学特性が優れること

は勿論、高透明性、高屈折率、高アッベ数かつ低複屈折性の材料が要求されてきた。また、光学異方性を示さず複屈折性を示さない材料の研究開発が行われてきた。

【 0 0 0 5 】

P M M A や P S は透明性に優れるもののガラス転移温度（以下、 T_g と記す。）が 100°C 付近にあり耐熱性が不十分なことと脆いことなどから用途に制限を受けていた。

【 0 0 0 6 】

P C は透明性樹脂の中でも透明性、靱性が優れ、 T_g が 140°C 付近であり耐熱性樹脂として多用されているが、分子鎖中のビスフェノールを含む骨格のコンフォメーションに起因する複屈折が大きいことが課題であった。

【 0 0 0 7 】

近年、光学表示素子として液晶ディスプレイ（以下、L C D と記す。）などが注目されており、光学特性制御の目的から高分子材料の光学異方性を制御する要求が高まりつつあり、これに関した研究も増えてきている。また、光学補償を行う目的で利用される光学材料の1つに位相差フィルムに代表される光学補償フィルムがある。

【 0 0 0 8 】

係る状況下、P M M A や P S はその分子鎖を延伸配向させるとその配向方向と異なる方向（例えば直交する方向など）に屈折率が大きくなる光学異方性を示し負の複屈折性を示す材料とされているがその耐熱性が不十分であることが指摘されている。

【 0 0 0 9 】

一方、P C 及び環状 P O は、その分子鎖を延伸配向させるとその配向方向の屈折率が大きくなる光学異方性を示し正の複屈折性を示す材料であり、L C D の視野角改善などを目的として、液晶セルの光学補償を行うフィルムなどの用途向けに多用される状況にあるが、同用途向けなどに対しては、耐熱性のレベルとして一般に P C と同程度の T_g 、すなわち、 140°C の耐熱性が必要とされ、十分な耐熱性を有し、光学異方性として負の複屈折性を示す光学材料はなかった。

【0010】

そして、光学異方性、即ち複屈折の制御方法として、正の複屈折率材料と負の複屈折率材料をブレンドあるいは共重合化することによって、低複屈折化した検討が報告されている（例えば非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3参照。）。

【0011】

この他、異なる2種類の正の複屈折を示すポリマー材料と負の複屈折を示すポリマー材料とをブレンドして延伸配向すれば、計算により容易に複屈折を計算予測し、最適化することが可能であることが報じられている（例えば特許文献1参照。）。一方では、正の複屈折を示す材料と負の複屈折を示す材料のブレンド系組成物を延伸配向させて複屈折を評価した結果、特許文献1に報告されているように加成性が成立しないこと（例えば非特許文献4参照。）、が報告されていることから、各種共重合体やポリマーブレンド系の複屈折を容易に予測することは難しい。

【0012】

非特許文献3には、負の複屈折を示す例として、スチレンと無水マレイン酸の交互共重合体、スチレンとアクリロニトリルとの共重合体、スチレンとラウリルマレイミドとの交互共重合体、スチレンとフェニルマレイミドとの交互共重合体及びスチレンとシクロヘキシルマレイミドとの交互共重合体を報告している。一方、N-アルキルマレイミドユニットが正の複屈折を示すことが報告されており（例えば非特許文献5参照。）、更にスチレンユニットが負の複屈折を示すことから、N-アルキルマレイミドとスチレンの共重合体はスチレンユニットによって負の複屈折を示すことが報告されている（例えば非特許文献6参照。）。

【0013】

しかし、スチレンユニットは必ずしも常に負の複屈折を発現するわけではなく、例えば、非特許文献4及び非特許文献6によれば、ポリスチレンでさえも側鎖の置換基であるフェニル基が分子鎖軸方向と平行に存在する場合は正の複屈折を示し、分子鎖軸と直交する場合にのみ負の複屈折を示すことがわかっている。

【0014】

高分子材料を構成する原子団ユニットの分極異方性データが非特許文献6などに記載されているが、これらの情報のみでは高分子材料の光学異方性を予測するには至らず、構成単位となるモノマーの比率、重合方法による立体規則性及び分子配向或いは応力歪み特性などを総合的に考慮しなければ光学異方性を制御することは困難であり、正又は負の複屈折性を発現させるための分子構造と機能発現の機構の関係は未だ解明されていない。

【0015】

そして、負の複屈折性の発現機能に相当する機能を正の複屈折性材料を用いて特殊な成形加工方法により発現させる方法が提案されている（例えば特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5参照。）。

【0016】**【非特許文献1】**

J. Appl. Polym. Sci. 13. pp 2541. 1969

【非特許文献2】

Plaste und Kautschuk. 29. pp 618. 1982

【非特許文献3】

機能材料. 3月号. 1987

【特許文献1】

特開2002-071956号公報

【非特許文献4】

Polymer. 35. No 7. pp 1452~1461. 1994

【非特許文献5】

Polymer Preprints. Japan. 39. No 10. pp 3824. 1990

【非特許文献6】

高分子の固体構造II. pp 390 (共立出版)

【特許文献2】

特開2000-162436号公報

【特許文献3】

特開 2000-304924 号公報

【特許文献 4】

特開 2000-304925 号公報

【特許文献 5】

特開 2000-329939 号公報

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

正の複屈折性を示す耐熱性の透明樹脂として PC フィルムなどは、適切な条件の下で一軸延伸させた際に、フィルム面内の三次元屈折率が図 1 に示すようにフィルム面内の延伸方向を x 軸として、フィルム面内の直交方向を y 軸、フィルム面外の垂直方向を z 軸とした場合の x 軸方向屈折率を n_x 、y 軸方向屈折率を n_y 、z 軸方向屈折率を n_z とすると図 2 に示すように $n_x > n_y \geq n_z$ となるようなものであった。また、二軸延伸配向させた際には、図 3 に示すようにフィルム面内の延伸方向を x 軸、y 軸とし、フィルム面外の垂直方向を z 軸とした場合の x 軸方向屈折率を n_x 、y 軸方向屈折率を n_y 、z 軸方向屈折率を n_z とすると、 $n_x \geq n_y > n_z$ 又は $n_y \geq n_x > n_z$ となるようなものであった。

【0018】

そして、特許文献 2～5 に提案されている方法は、いずれも熱収縮性フィルムを PC フィルムの片面側あるいは両面側に貼り付けて延伸加工操作段階でフィルム面内方向の収縮を制御することによってフィルム面外の垂直方向として z 軸方向の屈折率を高める方法である。

【0019】

しかしながら、正の複屈折性材料である PC を用いて、z 軸方向の屈折率を高めようとする延伸配向による屈折率制御を行うことは非常な困難さを伴うのが実状である。

【0020】

そこで、本発明は、上述の事実に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、耐熱性、力学特性などに優れ、高屈折率、高アッペ数を示すと共に負の複屈折性を有する透明耐熱樹脂光学材料、特にフィルム、シート、位相差フィ

ルムを提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題に関して鋭意検討した結果、特定のオレフィン残基単位と特定のN-フェニル置換マレイミド残基単位から構成され、特定の重量平均分子量を有する共重合体よりなる透明耐熱樹脂光学材料が負の複屈折性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0022】

すなわち、本発明は、下記の式(i)で表されるオレフィン残基単位及び下記の式(ii)で表されるN-フェニル置換マレイミド残基からなり、標準ポリスチレン換算値の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ である共重合体からなり、かつ負の複屈折性を示すことを特徴とする透明耐熱樹脂光学材料に関するものである。

【0023】

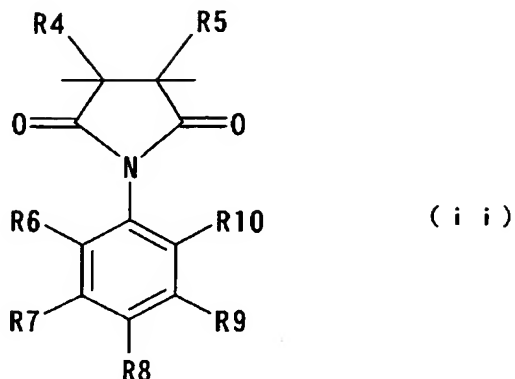
【化3】



(ここで、R1、R2、R3はそれぞれ水素又は炭素数1～6のアルキル基を示す。)

【0024】

【化 4】



(ここで、R 4、R 5はそれぞれ水素又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基を示し、R 7、R 8、R 9はそれぞれ水素、ハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基を示し、R 6、R 10はそれぞれ水素、ハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基であり、少なくとも R 6 又は R 10 のいずれか一方が水素の場合は他方が必ず水素以外のハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基を示す。)

以下に本発明を詳細に説明する。

【0025】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料は、上記式 (i) で表されるオレフィン残基単位及び上記式 (i i) で表される N-フェニル置換マレイミド残基単位からなり、標準ポリスチレン換算値の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ である共重合体からなるものである。

【0026】

本発明に用いられる共重合体の構成単位である式 (i) における R 1、R 2、R 3は、それぞれ水素または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である。そして、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキ

シル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。ここで、アルキル基の炭素数が6を越える場合、共重合体の耐熱性が低下したり、結晶化し、透明性が損なわれるおそれがある。

【0027】

式(i)で表されるオレフィン残基単位を誘導するオレフィンとしては、例えばイソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、1-イソオクテン、2-メチル-1-オクテン、2-エチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘキセン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどが挙げられ、その中でも耐熱性、機械的特性に優れた共重合体となることから1, 2-ジ置換オレフィン、特にイソブテンが好ましい。また、これらオレフィン類は1種又は2種以上を組み合わせられたものでもよく、その比率は制限されない。

【0028】

本発明に用いられる共重合体の構成単位である式(ii)におけるR4、R5は、それぞれ水素又は炭素数1~8の直鎖状若しくは分岐状アルキル基である。炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。直鎖状又は分岐状のアルキル基の炭素数が8を超える場合、共重合体の耐熱性が損なわれたり部分結晶化が発生したりする。また、R7、R8、R9はそれぞれ水素、ハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数1~8の直鎖状若しくは分岐状アルキル基である。ハロゲン元素としては、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。カルボン酸エステルとしては、例えばカルボン酸メチル、カルボン酸エチル、カルボン酸プロピル、カルボン酸ブチル、カルボン酸フェニル、カルボン酸シクロヘキシル等を挙げることができる。炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-

ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。直鎖状又は分岐状のアルキル基の炭素数が8を超える場合は、共重合体の耐熱性が損なわれたり部分結晶化が発生したりする。さらに、R6、R10はそれぞれ水素、ハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状アルキル基であり、少なくともR6又はR10のいずれか一方が水素の場合は他方が必ず水素以外のハロゲン系元素、カルボン酸、カルボン酸エステル、水酸基、シアノ基、ニトロ基又は炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状アルキル基である。ハロゲン元素としては、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。カルボン酸エステルとしては、例えばカルボン酸メチル、カルボン酸エチル、カルボン酸プロピル、カルボン酸ブチル、カルボン酸フェニル、カルボン酸シクロヘキシル等を挙げることができる。炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等をあげることができる。直鎖状又は分岐状のアルキル基の炭素数が8を超える場合は、共重合体の耐熱性が損なわれたり部分結晶化が発生する。

【0029】

ここで、R6及びR10が水素である場合、つまり、フェニルのオルト位に置換基を有さない場合、このような共重合体はアッベ数が低いものとなる。また、このような共重合体により得られた光学材料は負の複屈折性を示さないものとなる。

【0030】

式(i i)で表されるN-フェニル置換マレイミド残基単位を誘導するN-フェニル置換マレイミドとしては、マレイミド化合物のN置換基としてオルト位に特定の置換基を有するフェニル基を導入したN-フェニル置換マレイミドを用いることができ、例えばN-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(2-エチルフェニル)マレイミド、N-(2-n-プロピルフェニル)マレイミド、N-(2-イソプロピルフェニル)マレイミド、N-(2-n-ブチルフェニル)マ

レイミド、N-(2-sec-ブチルフェニル) マレイミド、N-(2-tert-ブチルフェニル) マレイミド、N-(2-n-ペンチルフェニル) マレイミド、N-(2-tert-ペンチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジメチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジエチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジ-n-プロピルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジ-イソプロピルフェニル) マレイミド、N-(2-メチル-6-エチルフェニル) マレイミド、N-(2-メチル-6-イソプロピルフェニル) マレイミド、N-(2-クロロフェニル) マレイミド、N-(2-ブロモフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジクロロフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジブロモフェニル) マレイミド、N-(2-ビフェニル) マレイミド、N-(2-ジフェニルエーテル) マレイミド、N-(2-シアノフェニル) マレイミド、N-(2-ニトロフェニル) マレイミドなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上組み合わせられたものでもよく、その比率は限定されない。その中でも、特に耐熱性、機械的性質に優れ、比較的高い負の複屈折性を有する透明耐熱樹脂光学材料が得られることから、N-(2-メチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジメチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジエチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジ-イソプロピルフェニル) マレイミドからなる群より選ばれる1種又は2種以上のN-フェニル置換マレイミドであることが好ましい。

【0031】

式(i i)におけるフェニル基に導入する置換基は目的とする光学機能性の観点からオルト位に特定置換基を導入したものを利用することが重要であるが、更にメタ位及び／又はパラ位にその他の置換基を導入してもよく、このようなN-フェニル置換マレイミドとしては、例えばN-(2, 4, 6-トリメチルフェニル) マレイミド、N-(2, 4-ジメチルフェニル) マレイミド、N-(p-ブロモフェニル) マレイミド、N-(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル) マレイミドなどが挙げられる。

【0032】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料に用いられる共重合体は、その重量平均分子量

が、標準ポリスチレン換算値として $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ である。ここで、重量平均分子量が 5×10^6 を超える共重合体である場合、光学材料としての成形加工が困難となる。一方、重量平均分子量が 5×10^3 未満の共重合体である場合、非常に脆いために光学材料として用いることが困難となる。なお、重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（以下、GPCと記す。）による共重合体の溶出曲線を標準ポリスチレン換算値として測定することにより得ることができる。

【0033】

また、本発明に用いられる共重合体は、特に耐熱性、機械的性質に優れた透明耐熱樹脂光学材料となることから式（i）で表されるオレフィン残基単位及び式（ii）で表されるN-フェニル置換マレイミド残基単位を交互に共重合した交互共重合体であることが好ましい。

【0034】

本発明に用いられる式（i）で表されるオレフィン残基単位及び式（ii）で表されるN-フェニル置換マレイミド残基単位からなる共重合体の合成方法としては、例えば上記したオレフィン類と上記したN-フェニル置換マレイミドをラジカル重合法等の公知の重合法により重合することにより得ることができる。また、その際のラジカル重合法としては、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの各種重合法であってもよい。

【0035】

また、別法として、上記したオレフィン類と無水マレイン酸とを共重合反応し、得られたオレフィン-無水マレイン酸共重合体に、少なくともオルト位の1つに置換基を有するアニリン類を添加し、無水マレイン酸部位に該アニリン類を反応させてアミド化し、その後イミド化反応により閉環を行わせることにより得ることもできる。その際のアニリン類としては、例えば2-メチルアニリン、2-エチルアニリン、2-n-プロピルアニリン、2-イソプロピルアニリン、2-n-ブチルアニリン、2-sec-ブチルアニリン、2-tert-ブチルアニリン、2-n-ペンチルアニリン、2-tert-ペンチルアニリン、2,6-ジメチルアニリン、2,6-ジエチルアニリン、2,6-ジー-n-プロピルアニ

リン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、2-メチル-6-エチルアニリン、2-メチル-6-イソプロピルアニリン、2-クロロアニリン、2-ブロモアニリン、2, 6-ジクロロアニリン、2, 6-ジブロモアニリンなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上組み合わせられたものでもよく、その比率は限定されない。その中でも、特に耐熱性、機械的性質に優れ、比較的高い負の複屈折性を有する透明耐熱樹脂光学材料が得られることから、2-メチルアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、2, 6-ジエチルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアニリン類であることが好ましい。

【0036】

本発明に用いられる共重合体は、マレイミド残基単位のN-置換基として原子団分極の大きいフェニル置換基を有することから高屈折率を示すものである。そのことは、「高分子サイエンス One Point 10 高分子の光物性（第1章 屈折率）」（小池康博著、高分子学会編、共立出版（1994））に記載された分子構造と屈折率の関係を示したL o r e n t z-L o r e n z式からも明らかである。

【0037】

また、本発明に用いられる共重合体は、高アッベ数を有するものである。一般的にアッベ数はマレイミド残基単位のN-置換基として導入されたフェニル基などの芳香族基によって、短波長域での屈折率上昇に伴い低くなることが予想されるが、本発明に用いられる共重合体はN-置換基として導入されたフェニル基のオルト位（即ち、R 6、R 10）に置換基として官能基を導入することでアッベ数向上効果を得ることができる。さらに、フェニル基のメタ位、パラ位（即ち、R 7、R 8、R 9）に置換基として官能基を導入することによりさらにアッベ数向上効果を強めることができる。

【0038】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料は、負の複屈折性を有する光学材料である。

【0039】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料は、式（i）で表されるオレフィン残基単位と

式 (i i) で表される N-フェニル置換マレイミド残基単位からなる共重合体を成形加工する際に該共重合体の分子鎖を配向させることにより、負の複屈折性を発現させるものである。分子鎖を配向させる方法としては、分子鎖の配向が可能であれば如何なる方法を用いることも可能であり、例えば延伸、圧延、引き取り等の各種方法を用いることができ、その中でも、特に生産効率よく、負の複屈折性を有する透明耐熱樹脂光学材料を生産することが可能となることから、延伸により製造することが好ましく、その際には、例えば自由幅一軸延伸、定幅一軸延伸等の一軸延伸；逐次二軸延伸、同時二軸延伸等の二軸延伸等を用いることが可能である。このほか圧延などを行う装置としては、例えばロール延伸機、テンター型延伸機などが知られている。この他に小型の実験用二軸延伸装置は、自由幅一軸延伸、定幅一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸のいずれもが可能な装置である。

【0040】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料は、特に光学材料として優れたものであることから、屈折率が 1.50 以上、アッペ数が 30 以上、T_g が 100℃ 以上、好ましくは 120℃ 以上、特に好ましくは 140℃ 以上を有するものであることが好ましい。

【0041】

また、本発明の透明耐熱樹脂光学材料は、例えばフィルム、シートとして用いることが可能であり、フィルム、シートは、一軸延伸、二軸延伸により製造することが好ましい。また、フィルムである場合には、正の複屈折を有する位相差フィルムに対応する位相差フィルムとして、従来から求められていた負の複屈折性を有する位相差フィルムとして用いることが特に好ましい。ここで、フィルムとは、厚み ≤ 200 μm 程度のもの、シートとはこの厚みを越えるものを指す。さらに、本発明の透明耐熱樹脂光学材料は位相差フィルムに代表される液晶表示素子用の光学補償部材として適したものである。

【0042】

本発明の負の複屈折性を有する透明耐熱樹脂光学材料は、延伸、圧延法に代表される分子鎖を配向する方法により製造することが可能であり、その製造方法と

しては、例えば一般的な成形方法である射出成形法、押出し成形法、ブロー成形法、インフレーション成形法、ロール成形法、溶液キャスト成形法等の方法により 1 次成形加工をした後に、2 次成形加工として、上記した自由幅一軸延伸、定幅一軸延伸等の一軸延伸；逐次二軸延伸、同時二軸延伸等の二軸延伸；ロール延伸、テンター型延伸などにより分子鎖配向を行い製造する方法を挙げることができる。

【0 0 4 3】

そして、特に透明耐熱樹脂光学材料としてフィルム、シート、特に位相差フィルムを製造する際には効率よく、品質に優れ、高い負の複屈折性を有するフィルム、シート、特に位相差フィルムを製造することが可能となることから、1 次成形加工として一般的なフィルム、シートの製造方法である射出成形法、押出成形法、インフレーション成形法、溶液キャスト法などの方法によりフィルム、シートを製造し、得られたフィルム、シートを自由幅一軸延伸、定幅一軸延伸等の一軸延伸；逐次二軸延伸、同時二軸延伸等の二軸延伸の延伸法を用いることが好ましい。また、延伸する際には、特に高い負の複屈折性を有し、位相差フィルムとして適した透明耐熱樹脂光学材料を生産効率よく製造することが可能となることから、上述の共重合体の $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 30^\circ\text{C}$ の温度範囲で延伸配向を行うことが好ましく、特に $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ の温度範囲で行うことが好ましい。

【0 0 4 4】

1 次成形として押出成形法を用いてフィルム、シートを製造する場合、共重合体を T ダイと称されるような薄いダイス隙間を通過させて成形することで任意の厚みのフィルム、シートを得ることができる。その際には、予め共重合体を $80 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度範囲にて加熱乾燥を行うことが望ましく、これにより成形時のガス発泡などによる外観不良を抑制することができる。押出成形の際、望む厚みと光学純度に応じて異物を濾過するためのフィルターを設置することが望ましい。押出成形条件としては分子鎖の配向を抑制するために加熱、剪断応力によって共重合体が熔融流動する T_g よりも十分に高温でずり速度 $1000/\text{sec}$ 未満として加工を行うことが望ましい。ダイス通過後の熔融状態のフィルムは冷却

固化のために低温度金属ロールやスチールベルトなどを利用することができる。

【0045】

また、1次成形加工として溶液キャスト法を用いてフィルム、シートを製造する場合、共重合体が可溶性を示す溶剤を選択し、その中から必要に応じて複数用いることもできる。該溶液キャスト法の溶剤としては、例えば塩化メチレン、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトンなどを挙げることができ、該溶剤はこれらに限定されるものではなく、特に溶剤揮発速度制御の目的から共重合体に対する良溶剤（例えば、塩化メチレン、クロロホルム等。）と貧溶剤（例えばメタノール、エタノール等のアルコール類等。）を組み合わせることもできる。

【0046】

溶液キャスト法による基材の乾燥においては、加熱条件の設定により、フィルム、シート内に気泡又は内部空隙を形成しないように行うことが重要であり、後に続く2次成形加工である延伸加工操作時点にて残留溶剤濃度が2wt%以下にあることが望ましい。また、延伸加工後に得られるフィルム、シートに均一な負の複屈折性を発現させるためには、1次成形加工により得られたフィルム、シートに不均一な配向や残留歪みがなく、光学的に等方性であることが望ましく、そのような方法として溶液キャスト法が好ましい。

【0047】

2次成形加工としての延伸工程は、上記のように共重合体の $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 30^\circ\text{C}$ の温度範囲にて延伸操作を行うことが好ましい。ここで T_g とは当該材料である共重合体の貯蔵弾性率が低下し始める温度から損失弾性率>貯蔵弾性率となり、高分子鎖の配向が緩和により消失する温度以下の領域を指すものであり、示差走査型熱量計（DSC）により測定することが可能である。

【0048】

また、延伸の際の延伸操作である延伸温度、フィルムを延伸させる際の歪み速度、変形率等は本発明の目的を達成できる限りにおいて適宜選択を行えばよく、その際には、「高分子加工 One Point 2（フィルムをつくる）」（松本喜代一著、高分子学会編集、共立出版、（1993））などを参考にすれば

よい。

【0049】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料は、負の複屈折性を示し、1次成形加工して得たフィルムを一軸延伸する場合、延伸方向をフィルム面内のx軸、フィルム面内の直交方向をy軸、フィルム面外の垂直方向をz軸とし、x軸方向の屈折率を n_x 、y軸方向の屈折率を n_y 、z軸方向の屈折率を n_z とした場合に3次元屈折率が図4に示すような $n_z \geq n_y > n_x$ となる位相差フィルムなどの光学補償部材であることが好ましい。そして、該光学補償部材は、式(i)で表されるオレフィン残基単位及び式(ii)で表されるN-フェニル置換マレイミド残基単位からなり、標準ポリスチレン換算値の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ である共重合体を1次成形加工として上記した押出成形法、溶液キャスト法等によりフィルム化し、さらに2次成形加工として該フィルムを該共重合体のガラス転移温度を基準として $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 30^\circ\text{C}$ 、好ましくは $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ の温度範囲にて、自由幅一軸延伸、定幅一軸延伸等の一軸延伸加工を行い製造することが可能である。

【0050】

さらに、本発明の透明耐熱樹脂光学材料は、負の複屈折性を示し、1次成形加工して得たフィルムを二軸延伸する場合、延伸方向をフィルム面内x軸及びフィルム面内y軸の2つの方向とし、フィルム面外の垂直方向をz軸とし、x軸方向の屈折率を n_x 、y軸方向の屈折率を n_y 、z軸方向の屈折率を n_z とした場合に3次元屈折率が図5に示すような $n_z > n_y \geq n_x$ 又は $n_z > n_x \geq n_y$ である位相差フィルムなどの光学補償部材であることが好ましい。そして、該光学補償部材は、式(i)で表されるオレフィン残基単位及び式(ii)で表されるN-フェニル置換マレイミド残基単位からなり、標準ポリスチレン換算値の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ である共重合体を1次成形加工として上記した押出成形法、溶液キャスト法等によりフィルム化し、さらに2次成形加工として該フィルムを該共重合体のガラス転移温度を基準として $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 30^\circ\text{C}$ 、好ましくは $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ の温度範囲にて、逐次二軸延伸、同時二軸延伸等の二軸延伸加工を行い製造することが可能である。

【0051】

なお、本発明の透明耐熱樹脂光学材料、特に位相差フィルムにおいては、位相差として位相差量を用いることにより複屈折特性を把握することが可能である。ここでいう位相差量の定義は、透明耐熱樹脂光学材料がフィルムである場合、延伸加工することにより得られるフィルムのそれぞれの x 軸、y 軸、z 軸方向の 3 次元屈折率である n_x 、 n_y 、 n_z の差分にフィルム厚み (d) を乗した値として表すことができる。この場合、屈折率の差分として、具体的にはフィルム面内の屈折率の差分； $n_x - n_y$ 、フィルム面外の屈折率の差分； $n_x - n_z$ 、 $n_y - n_z$ を挙げることができる。そして、複屈折特性を位相差量で評価する場合、具体的には一軸延伸されたフィルムである場合、延伸方向を x 軸、面内直交方向を y 軸、面外垂直方向を z 軸とし、それぞれの 3 次元屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z より、フィルム面内位相差量； $R_e = (n_x - n_y) d$ 、フィルム面外位相差量； $R_e = (n_x - n_z) d$ 、 $R_e = (n_y - n_z) d$ 、等として表すことができる。また、二軸延伸されたフィルムである場合、延伸方向をそれぞれ x 軸、y 軸、面外垂直方向を z 軸とすると x 軸と y 軸の延伸率が同じである場合、フィルム面内位相差量； $R_e = (n_x - n_y) d$ では複屈折特性を把握出来ないことがあり、そのような場合にはフィルム面外位相差量； $R_e = (n_x - n_z) d$ 、 $R_e = (n_y - n_z) d$ 、等として表すことも有効である。

【0052】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料は、本発明の目的を損なわない限りにおいて必要に応じ熱安定剤、紫外線安定剤等の添加剤、滑剤及び可塑剤を含んだものであってもよい。これら安定剤、滑剤及び可塑剤などの添加剤としては樹脂材料用として公知のものを使用してもよい。

【0053】

本発明の透明耐熱樹脂光学材料は、その表面を保護する目的でハードコートなどを施してもよく、ハードコート剤として公知のものを用いることができる。

【0054】

また、本発明の透明耐熱樹脂光学材料は、単独での使用以外に、同種光学材料及び／又は異種光学材料と積層して用いることによりさらに光学特性を制御した

ものとすることができる。この際に積層される光学材料としては、ポリビニルアルコール／色素／アセチルセルロースなどの組合せからなる偏光板、ポリカーボネート製延伸配向フィルムなどを挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0055】

本発明の負の複屈折性を有する透明耐熱樹脂光学材料は、液晶表示素子用の光学補償部材として好適に用いられる。そのようなものとしては、例えばSTN型LCD、TFT-TN型LCD、OCB型LCD、VA型LCD、IPS型LCDなどのLCD用の位相差フィルム；1／2波長板；1／4波長板；逆波長分散特性フィルム；光学補償フィルム；カラーフィルター；偏光板との積層フィルム；偏光板光学補償フィルムなどが挙げられる。また、本発明の応用としての用途はこれに制限されるものではなく、負の複屈折性を利用する場合には広く利用できる。

【0056】

【実施例】

以下、本発明を実施例にて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0057】

得られた透明耐熱樹脂光学材料を下記に示す方法により評価した。

【0058】

～光線透過率の測定～

透明性の一評価として、JIS K7105（1981年版）に準拠して光線透過率の測定を行った。

【0059】

～ヘーズの測定～

透明性の一評価として、JIS K7105（1981年版）に準拠してヘーズの測定を行った。

【0060】

～複屈折の正負判定～

高分子素材の偏光顕微鏡入門（栗屋裕著，アグネ技術センター版，第5章，p

p 78～82 (2001)) に記載の偏光顕微鏡を用いた $\lambda/4$ 板による加色判定法により複屈折の正負判定を行った。

【0061】

～位相差量の測定～

高分子素材の偏光顕微鏡入門 (栗屋裕著, アグネ技術センター版, 第5章, p p 78～82 (2001)) に記載のセナルモン・コンペンセーターを用いた偏光顕微鏡 (Senarmont 干渉法) により位相差量の測定を行った。

【0062】

～屈折率及びアッペ数の測定～

J I S K 7142 (1981年版) に準拠して測定した。

【0063】

～ガラス転移温度の測定～

示差走査型熱量計 (セイコー電子工業 (株) 製、商品名 D S C 2000) を用い、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度にて測定した。

【0064】

～重量平均分子量及び数平均分子量の測定～

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) (東ソー (株) 製、商品名 H L C - 802A) を用い測定した共重合体の溶出曲線により、標準ポリスチレン換算値として分子量を得た。

【0065】

～3次元屈折率の測定～

試料傾斜型自動複屈折計 (王子計測機器 (株) 製、商品名 K O B R A - 21) を用いて測定した。

【0066】

実施例 1

1 リットルオートクレーブ中に重合溶剤としてトルエン 400 ml、重合開始剤としてパーブチルネオデカノエート 0.001 モル、N- (2-メチルフェニル) マレイミド 0.42 モル、イソブテン 4.05 モルを仕込み、重合温度 60°C 、重合時間 5 時間の重合条件にて重合反応を行い、N- (2-メチルフェニル

) マレイミド-イソブテン交互共重合体を得た。得られたN-(2-メチルフェニル) マレイミド-イソブテン交互共重合体は、重量平均分子量 (M_w) (標準ポリスチレン換算値) = 160,000、重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) で示される分子量分布 (M_w/M_n) = 2.7であった。

【0067】

得られたN-(2-メチルフェニル) マレイミド-イソブテン交互共重合体20重量%と塩化メチレン80重量%からなる溶液を調整し、該溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETフィルムと記する。)上に流延し、溶液から塩化メチレンが揮発・固化した後に形成されるN-(2-メチルフェニル) マレイミド-イソブテン交互共重合体フィルムを剥離した。剥離後の該フィルムを更に100℃にて4時間、120℃から160℃にかけて10℃間隔にてそれぞれ1時間乾燥し、その後、真空乾燥機にて180℃にて4時間真空乾燥して約100 μ mの厚みを有するフィルムを得た。得られたフィルムは、光線透過率92%、ヘイズ0.3%、屈折率1.57、アッベ数37、位相差量0nm、 T_g = 206℃を有するものであった。

【0068】

該フィルムから5cm×5cmの小片を切り出し、二軸延伸装置(柴山科学機械製)を用いて、温度220℃、延伸速度15mm/min.の条件にて自由幅一軸延伸を施し+50%延伸することにより、延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、負の複屈折性を有し、延伸フィルム厚さ100 μ m当たりの位相差量 $R_e = (n_x - n_y) d$ は-125nmであった。但しここでdはフィルム厚みである。

【0069】

実施例2

1リットルオートクレーブ中に重合溶媒としてトルエン400ml、重合開始剤としてパーブチルネオデカノエート0.001モル、N-(2,6-ジエチルフェニル) マレイミド0.42モル、イソブテン4.05モルを仕込み、重合温度60℃、重合時間5時間で重合反応を行い、N-(2,6-ジエチルフェニル) マレイミド-イソブテン交互共重合体を得た。得られたN-(2,6-ジエチ

ルフェニル) マレイミド-イソブテン交互共重合体は、 M_w (標準ポリスチレン換算値) = 170,000、 $M_w/M_n = 2.6$ を有するものであった。

【0070】

得られた N-(2,6-ジエチルフェニル) マレイミド-イソブテン交互共重合体 20 重量%と塩化メチレン 80 重量%からなる溶液を調整し、該溶液を PET フィルム上に流延し、溶液から塩化メチレンが揮発・固化した後に形成される N-(2,6-ジエチルフェニル) マレイミド-イソブテン交互共重合体 フィルムを剥離した。剥離後のフィルムを更に 100℃にて 4 時間、120℃から 160℃にかけて 10℃間隔にてそれぞれ 1 時間乾燥し、その後、真空乾燥機にて 180℃で 4 時間乾燥して約 100 μm の厚さを有するフィルムを得た。得られたフィルムは、光線透過率 92%、ヘイズ 0.3%、屈折率 1.55、アッベ数 40、位相差量 0 nm、 $T_g = 209^\circ\text{C}$ を有するものであった。

【0071】

該フィルムから 5 cm \times 5 cm の小片を切り出し、二軸延伸装置 (柴山科学機械製) を用いて、温度 220℃、延伸速度 15 mm/min. の条件にて自由幅一軸延伸を施し +50% 延伸することにより、延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、負の複屈折性を有し、延伸フィルム厚さ 100 μm 当たりのフィルム面内位相差量 $R_e = (n_x - n_y) d$ は -120 nm であった。但しここで d はフィルム厚みである。3次元屈折率は $n_x = 1.53913$ 、 $n_y = 1.54042$ 、 $n_z = 1.54045$ であった。これらより得られた延伸フィルムは負の複屈折性を有する位相差フィルムとして適したものであった。

【0072】

実施例 3

実施例 2 により得られた N-(2,6-ジエチルフェニル) マレイミド-イソブテン交互共重合体を $\phi 20\text{ mm}$ 二軸押出し機 ((株) 東洋精機製作所製、商品名ラボプラストミル) を用い、加工温度 285℃にて、Tダイ押出しによるフィルム化を実施し、厚さ 100 μm のフィルムを得た。得られたフィルムは、光線透過率 92%、ヘイズ 0.5%、屈折率 1.55、アッベ数 40 であった。このフィルムを 240℃のオーブン中で 1 時間加熱したものの位相差量は 2 nm であ

った。また、 T_g は 209°C であった。

【0073】

該フィルムを実施例2と同様の方法により、自由幅一軸延伸を行い、延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、負の複屈折性を有し、延伸フィルム厚さ $100\mu\text{m}$ 当たりのフィルム面内位相差量 $R_e = (n_x - n_y)d$ は -120nm であった。但しここで d はフィルム厚みである。3次元屈折率は $n_x = 1.53913$ 、 $n_y = 1.5404$ 、 $n_z = 1.54045$ であった。これらより得られた延伸フィルムは負の複屈折性を有する位相差フィルムとして適したものであった。

【0074】

実施例4

実施例2において、フィルムを延伸する際の温度 220°C の代わりに、延伸の際の温度を 230°C とした以外は、実施例2と同様の方法により延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、負の複屈折性を有し、延伸フィルム厚さ $100\mu\text{m}$ 当たりのフィルム面内位相差量 $R_e = (n_x - n_y)d$ は -68nm であった。但しここで d はフィルム厚みである。3次元屈折率は $n_x = 1.53946$ 、 $n_y = 1.54023$ 、 $n_z = 1.54031$ であった。これらより得られた延伸フィルムは負の複屈折性を有する位相差フィルムとして適したものであった。

【0075】

実施例5

実施例2において、フィルム延伸の際の二軸延伸装置（柴山科学機械製）による自由幅一軸延伸の代わりに、二軸延伸装置（井元製作所製）を用い同時二軸延伸により x 軸方向及び y 軸方向のそれぞれに $+50\%$ 延伸を行った以外は、実施例2と同様の方法により延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、負の複屈折性を有し、延伸フィルム厚さ $100\mu\text{m}$ 当たりのフィルム面外位相差量 $R_e = (n_x - n_z)d$ は -120nm であった。但しここで d はフィルム厚みである。3次元屈折率は $n_x = 1.53990$ 、 $n_y = 1.53986$ 、 $n_z = 1.54021$ であった。これらより得られた延伸フィルムは負の複屈折性を有する

位相差フィルムとして適したものであった。

【0076】

実施例 6

実施例 3 において、フィルム延伸の際の二軸延伸装置（柴山科学機械製）による自由幅一軸延伸の代わりに、二軸延伸装置（井元製作所製）を用い同時二軸延伸により x 軸方向及び y 軸方向のそれぞれに +50% 延伸を行った以外は、実施例 3 と同様の方法により延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、負の複屈折性を有し、延伸フィルム厚さ $100\mu\text{m}$ 当たりのフィルム面外位相差量 $R_e = (n_x - n_z)d$ は -120nm であった。但しここで d はフィルム厚みである。3次元屈折率は $n_x = 1.53994$ 、 $n_y = 1.53986$ 、 $n_z = 1.54026$ であった。これらより得られた延伸フィルムは負の複屈折性を有する位相差フィルムとして適したものであった。

【0077】

実施例 7

1 リットルオートクレーブ中に重合溶媒としてトルエン 400ml 、重合開始剤としてパーブチルネオデカノエート 0.001 モル、N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)マレイミド 0.42 モル、イソブテン 4.05 モルを仕込み、重合温度 60°C 、重合時間 5 時間で重合反応を行い、N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)マレイミド-イソブテン交互共重合体を得た。得られた N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)マレイミド-イソブテン交互共重合体は M_w （標準ポリスチレン換算値） $= 158,000$ 、 $M_w/M_n = 2.6$ を有するものであった。

【0078】

得られた N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)マレイミド-イソブテン交互共重合体 20 重量%と塩化メチレン 80 重量%からなる溶液を調整し、該溶液を PET フィルム上に流延し、溶液から塩化メチレンが揮発・固化した後に形成される N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)マレイミド-イソブテン交互共重合体フィルムを剥離した。剥離後のフィルムを更に 100°C にて 4 時間、 120°C から 160°C にかけて 10°C 間隔にてそれぞれ 1 時間乾燥し、その後、真空

乾燥機にて180℃で4時間乾燥して約100 μ mの厚さを有するフィルムを得た。得られたフィルムは、光線透過率92%、ヘイズ0.3%、屈折率1.55、アッペ数42、位相差量0nm、 $T_g=235^\circ\text{C}$ を有するものであった。

【0079】

該フィルムから5cm \times 5cmの小片を切り出し、二軸延伸装置（柴山科学機械製）を用いて、温度240℃、延伸速度15mm/min.の条件にて自由幅一軸延伸を施し+50%延伸することにより、延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、負の複屈折性を有し、延伸フィルム厚さ100 μ m当たりのフィルム面内位相差量 $R_e=(n_x-n_y)d$ は-130nmであった。但しここでdはフィルム厚みである。これらより得られた延伸フィルムは負の複屈折性を有する位相差フィルムとして適したものであった。

【0080】

比較例1

1リットルオートクレーブに重合溶媒としてトルエン400ml、重合開始剤としてパーブチルネオデカノエート0.001モル、N-フェニルマレイミド0.42モル、イソブテン4.05モルを仕込み、重合温度60℃、重合時間5時間で重合反応を行い、N-フェニルマレイミド-イソブテン交互共重合体を得た。得られたN-フェニルマレイミド-イソブテン交互共重合体は M_w （標準ポリスチレン換算値）=162,000、 $M_w/M_n=2.6$ を有するものであった。

【0081】

得られたN-フェニルマレイミド-イソブテン交互共重合体20重量%と塩化メチレン80重量%からなる溶液を調整し、該溶液をPETフィルム上に流延し、溶液から塩化メチレンが揮発・固化した後に形成されるN-フェニルマレイミド-イソブテン交互共重合体フィルムを剥離した。剥離後のフィルムを更に100℃にて4時間、120℃から160℃にかけて10℃間隔にてそれぞれ1時間乾燥し、その後、真空乾燥機にて180℃で4時間乾燥して約100 μ mの厚さを有するフィルムを得た。得られたフィルムは、光線透過率92%、ヘイズ0.3%、屈折率1.55、アッペ数42、位相差量0nm、 $T_g=192^\circ\text{C}$ を有す

るものであった。

【0082】

該フィルムから 5 cm×5 cm の小片を切り出し、二軸延伸装置（柴山科学機械製）を用いて、温度 210℃、延伸速度 15 mm/min. の条件にて自由幅一軸延伸を施し +50% 延伸することにより、延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、正の複屈折性を有し、延伸フィルム厚さ 100 μm 当たりのフィルム面内位相差量 $R_e = (n_x - n_y) d$ は +85 nm であった。但しここで d はフィルム厚みである。

【0083】

比較例 2

1 リットルオートクレーブに重合溶媒としてトルエン 400 ml、重合開始剤としてパーブチルネオデカノエート 0.001 モル、N-メチルマレイミド 0.42 モル、イソブテン 4.05 モルを仕込み、重合温度 60℃、重合時間 5 時間で重合反応を行い、N-メチルマレイミド-イソブテン交互共重合体を得た。得られた N-メチルマレイミド-イソブテン交互共重合体は M_w （標準ポリスチレン換算値）= 165,000、 $M_w/M_n = 2.6$ を有するものであった。

【0084】

得られた N-メチルマレイミド-イソブテン交互共重合体 20 重量% と塩化メチレン 80 重量% からなる溶液を調整し、該溶液を PET フィルム上に流延し、溶液から塩化メチレンが揮発・固化した後に形成される N-メチルマレイミド-イソブテン交互共重合体フィルムを剥離した。剥離後のフィルムを更に 100℃ にて 4 時間、120℃ から 140℃ にかけて 10℃ 間隔にてそれぞれ 1 時間乾燥し、その後、真空乾燥機にて 140℃ で 4 時間乾燥して約 100 μm の厚さを有するフィルムを得た。得られたフィルムは、光線透過率 92%、ヘイズ 0.3%、屈折率 1.53、アッベ数 47、位相差量 0 nm、 $T_g = 159^\circ\text{C}$ を有するものであった。

【0085】

該フィルムから 5 cm×5 cm の小片を切り出し、二軸延伸装置（柴山科学機械製）を用いて、温度 180℃、延伸速度 15 mm/min. の条件にて自由幅

一軸延伸を施し+50%延伸することにより、延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、正の複屈折性を有し、延伸フィルム厚さ100 μ m当たりのフィルム面内位相差量 $Re = (n_x - n_y) d$ は+90nmであった。但しここでdはフィルム厚みである。

【0086】

比較例3

1リットルオートクレーブに重合溶媒としてトルエン400ml、重合開始剤としてパーブチルネオデカノエート0.001モル、N-(4-エチルフェニル)マレイミド0.42モル、イソブテン4.05モルとを仕込み、重合温度60℃、重合時間5時間で重合反応を行い、N-(4-エチルフェニル)マレイミド-イソブテン交互共重合体を得た。得られたN-(4-エチルフェニル)マレイミド-イソブテン交互共重合体は M_w (標準ポリスチレン換算値) = 155,000、分子量分布 $M_w/M_n = 2.6$ を有するものであった。

【0087】

得られたN-(4-エチルフェニル)マレイミド-イソブテン交互共重合体20重量%と塩化メチレン80重量%からなる溶液を調整し、該溶液をPETフィルム上に流延し、溶液から塩化メチレンが揮発・固化した後に形成されるN-(4-エチルフェニル)マレイミド-イソブテン交互共重合体フィルムを剥離した。剥離後のフィルムを更に100℃にて4時間、120℃から160℃にかけて10℃間隔にてそれぞれ1時間乾燥し、その後、真空乾燥機にて180℃で4時間乾燥して約100 μ mの厚さを有するフィルムを得た。

【0088】

このフィルムの光線透過率は92%、ヘイズは0.3%、屈折率は1.56、アッペ数は28、位相差量は0nm、 T_g 187℃であった。

【0089】

得られたフィルムから5cm×5cmの小片を切り出し、二軸延伸装置(柴山科学機械製)を用いて、温度220℃、延伸速度15mm/min.の条件にて自由幅一軸延伸を施し+50%延伸することにより、延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、正の複屈折性を有し、延伸フィルム厚さ100 μ m当たり

のフィルム面内位相差量 $R_e = (n_x - n_y) d$ は $+140 \text{ nm}$ であった。

【0090】

比較例 4

比較例 1 において、延伸の際の延伸温度 210°C の代わりに、延伸の際の延伸温度 200°C とした以外は、比較例 1 と同様の方法により延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、正の複屈折性を有し、延伸フィルム厚さ $100 \mu\text{m}$ 当たりのフィルム面内位相差量 $R_e = (n_x - n_y) d$ は $+65 \text{ nm}$ であった。但しここで d はフィルム厚みである。3次元屈折率における n_x 、 n_y 及び n_z の関係は $n_x > n_y = n_z$ であった。

【0091】

比較例 5

比較例 1 において、延伸の際の二軸延伸装置（柴山科学機械製）による自由幅一軸延伸の代わりに、二軸延伸装置（井元製作所製）を用い同時二軸延伸により x 軸方向及び y 軸方向のそれぞれに $+50\%$ 延伸を行い、延伸温度 210°C の代わりに、延伸温度を 220°C とした以外は、比較例 1 と同様の方法により延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、正の複屈折性を有し、延伸フィルム厚さ $100 \mu\text{m}$ 当たりのフィルム面外位相差量 $R_e = (n_x - n_z) d$ は $+100 \text{ nm}$ であった。3次元屈折率は $n_x = n_y > n_z$ であった。

【0092】

【発明の効果】

本発明は、耐熱性、力学特性などに優れ、負の複屈折性であり、高屈折率、高アッペ数を示す透明耐熱樹脂光学材料であり、特に LCD 表示素子用等のフィルム、シート、位相差フィルムなどの光学補償部材としても有用なものである。

【0093】

【図面の簡単な説明】

【図 1】；フィルム面内の 3 次元屈折率の軸方向を示す図である。

【図 2】；一軸延伸による正の複屈折性を有する光学材料の 3 次元屈折率を示す図である。

【図 3】；二軸延伸による正の複屈折性を有する光学材料の 3 次元屈折率を示

す図である。

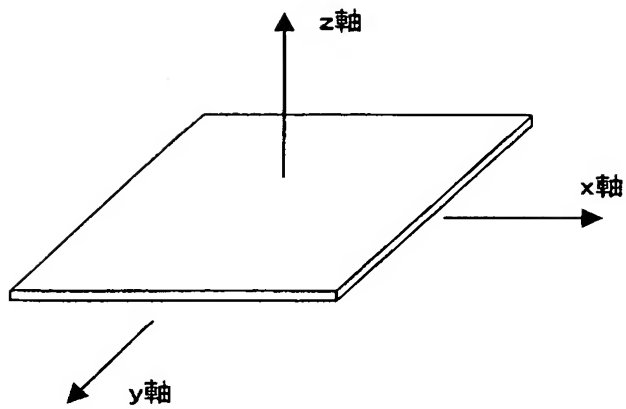
【図 4】；一軸延伸による負の複屈折性を有する光学材料の 3 次元屈折率を示す図である。

【図 5】；二軸延伸による負の複屈折性を有する光学材料の 3 次元屈折率を示す図である。

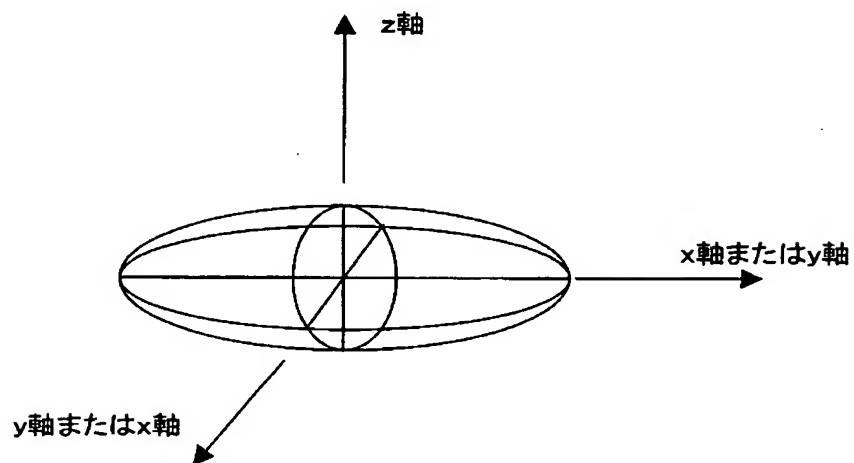
【書類名】

図面

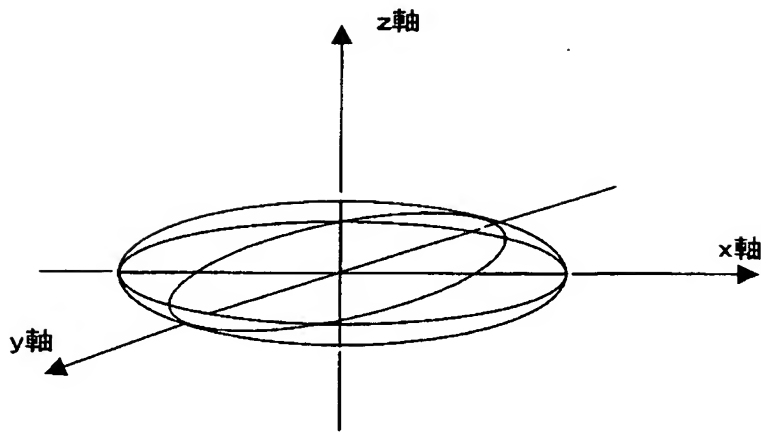
【図 1】



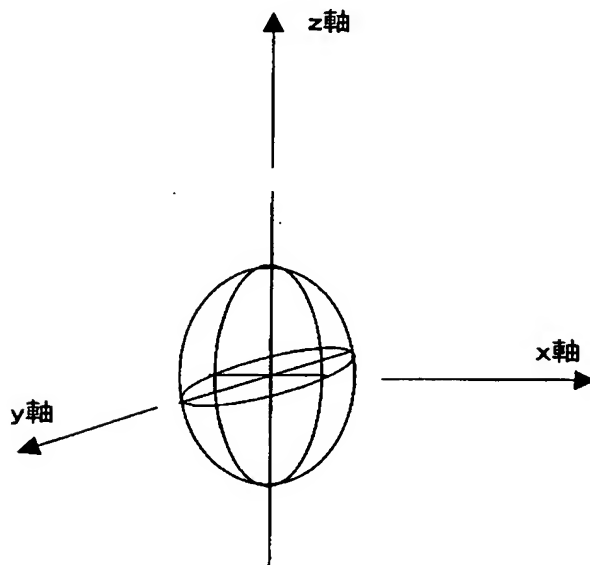
【図 2】



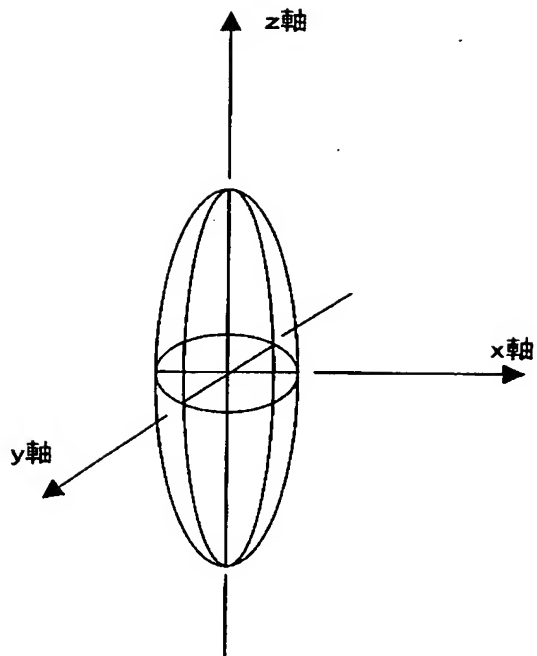
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、耐熱性、力学特性に優れ、負の複屈折性かつ、高屈折率、高アッペ数を示す透明耐熱樹脂光学材料、特にフィルム、シート、位相差フィルムなどの光学補償部材を提供することにある。

【解決手段】 特定のオレフィン残基単位及び特定のN-フェニル置換マレイミド残基単位からなり、標準ポリスチレン換算値の重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ である共重合体からなり、かつ負の複屈折性を示す透明耐熱樹脂光学材料及び3次元屈折率が $n_z \geq n_y > n_x$ 、 $n_z > n_y \geq n_x$ 又は $n_z > n_x \geq n_y$ である位相差フィルム。

【選択図】 選択図なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 0 4 6 3 2
受付番号	5 0 3 0 1 2 7 3 1 6 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 8 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 15 年 7 月 31 日

特願 2 0 0 3 - 2 0 4 6 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 3 0 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 1 2 月 2 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 山口県新南陽市開成町 4 5 6 0 番地
 氏 名 東ソー株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 2 1 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地
 氏 名 東ソー株式会社